

FLUORINEECONTAINING CATIONNEXCHANGE MEMBRANE

Patent number: JP55102629
Publication date: 1980-08-06
Inventor: SADA TOSHIKATSU; NAKAHARA AKIHIKO;
SHIROMIZU MASAKI
Applicant: TOKUYAMA SODA KK
Classification:
- **international:** B01J47/12; C08J5/22
- **european:**
Application number: JP19790009085 19790131
Priority number(s): JP19790009085 19790131

[Report a data error here](#)

Abstract of JP55102629

PURPOSE: To provide the title novel ion exchange membrane having high mechanical strength, suitable for the use in an oxidative atmosphere, and composed of three layers each having cation exchange groups of different chemical structures. **CONSTITUTION:** The objective cation-exchange membrane composed of (A) a layer having a crosslinked structure bonded through covalent bond, and cation exchange groups (pref. sulfonic acid group), (B) a layer having no crosslinked structure bonded through covalent bonds, and having cation exchange groups (pref. carboxylic acid group, sulfonic acid group, etc.) and (C) a layer having cation exchange groups having lower acidity than the cation exchange group of the layer (B). The cation exchange group of the layer (C) is pref. carboxylic acid group (when that of the layer (B) is sulfonic acid group), or a group of the formula. The thickness of the layer (B) is pref. ≥ 200 Angstrom, and 1/3 of the total thickness. The cation exchange membrane is pref. composed of a polymer based on a perfluorocarbon compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

イオン交換膜を有する樹脂層が、他面に炭酸銅
硝酸の陽イオン交換膜を有する層よりも耐酸
性の陽イオン交換膜を有する樹脂層がそれ
ぞれ存在する合併素系陽イオン交換樹脂層に因
する。

イオン交換膜は今日各方面に利用され、そ
の適用範囲も広い。一般に炭化水素系のイオ
ン交換樹脂層は還元雰囲気には極めて安定で
あるが、酸化雰囲気では短時間で劣化してし
まう。特に近年酸化性雰囲気においてイオン
交換膜を用いる場合が増えている。例えばアル
カリ金属塩水溶液の電気分解、有機電解反
応の隔膜、廃水の電解処理、金属イオンの酸
化処理、還元処理更には燃料電池の隔膜等への
利用が多い。また通常の透析、電気透析等
においても膜面、膜内に巨大有機イオンが付
着したときには膜をイオンが通過するときの
イオンの抵抗が増大し且つ通過量も減少して
くる。このような場合に膜の性能を回復する
ために酸化剤による処理、加熱処理をして膜

(3)

に存在させることが今日行われている。しかし、一般に固定イオン濃度を高くするために
耐酸性の陽イオン交換膜を膜表面に存在させ
ることによって、水酸イオンの漏洩を阻止す
ることは出来るが、同時に陽イオン特に多価
陽イオンの該層内における移動が極めて困難
となり、必然的に該層内にカルシウム、マグ
ネシウム、ストロンチウム等々の多価イオン
が蓄積し、さらに膜と接触するアルカリ金属
水酸化物の水酸イオンと反応して水酸化物の
沈殿を膜内に形成してしまい、ひいては膜の
高い性能を長期に亘って持続することが困難
となる。したがつて、上記膜を用いて長期に
高い性能を維持するためには、高度に精製し
たアルカリ金属塩水溶液を用いなければならない。
更にこれらの膜は一般に共有結合性の
架橋構造が存在しないために、機械的強度に
おいて問題を生じ、また膜の外被濃度、濃度
等による伸縮が大きいこと、そのために大面
積の電解槽で膜を用いるときしわが発生し、

(5)

特開昭55-102629(2)
に有害な有機質を除去することが有効であり
イオン交換膜自身に耐酸化性、耐熱性がある
ことが望ましい。

他方、アルカリ金属塩水溶液の電気分解に
よつてアルカリ金属水酸化物、ハロゲンガス、
酸素ガス、水素等を製造する所用アルカリ金
屬塩のイオン交換膜電解が工業的に技術を確
立しつつある。これらの中心となるのはイオ
ン交換膜であり、イオン交換膜の性能の優劣
によつてプロセスの優劣が決まるともいえる。
それには出来るだけ膜の電気抵抗が低く、水
酸イオンの膜通過漏洩を阻止する能力の大き
い膜が要求されてきた。そのために数多くの
研究、試みがされてきている。水酸イオンの
膜を通しての通過漏洩を少なくするには、膜
の固定イオン濃度を高めることが必要である
が、膜の固定イオン濃度を高くすると必然的
に膜の電気抵抗も高まる。また膜の厚みも
ほぼ比例的に電気抵抗に因与する。そのため
に固定イオン濃度の高い層を膜表面に薄層状

(4)

ひいては電解電圧が上昇する結果となる。更
に電解中及び吸収中において膜にピンホー
ルが発生し易いこと等の膜としては致命的な
欠陥を示すことがある。

本発明者等は既に膜全体に架橋構造を有す
る陽イオン交換膜の製造方法(特開昭52-
55510号)を提案しているが、この方法
で得られる陽イオン交換膜は膜全体に架橋構
造を有するために膜の電気抵抗が若干高かつ
た。また特開昭53-92394号において
三層以上の異なるイオン交換樹脂層を有する
膜、即ち表面に平行な三つ以上の層から成つ
ていて一方の端の層にスルホン酸基が存在し
他の層のうち少くとも一つの層にカルボン酸
基が存在する架橋構造を有しない陽イオン交
換膜が提案されている。この膜はカルシウム
イオンを1 ppm以上含むアルカリ金属塩水
溶液を隔膜として用いて電解を行つた場合、カル
シウム分の膜内沈殿のため数週間乃至数ヶ
月間程度の連続電解により電圧の急激な増

(6)

加及び電流効率の著じるしい低下を来たす。

また工業的アルカリ金属塩電解プロセスにおいて要求されるいま一つの要件は、イオン、交換膜法電解によつて膜の分解率を大きくし更に高濃度の苛性アルカリを高濃率に取得することである。ところが、従来開発されてゐる種々の陽イオン交換膜にあつては、その多くが非堅密性であるため膜の膨潤や吸収を生じて電流効率の低下を来たすほか、一方の面で膨潤し伸びる傾向を示し、他方の面ではむしろ縮む傾向を生ずるなど使用環境と膜の設計がマッチしていない場合があり、このため膜内にストレスを生じ、しわを発生させる結果となつてゐた。

上記の如き種々の問題を解決すべく、本発明者は試験研究を重ねた結果、カルシウム等の堿基性氛围気下に沈殿を生ずるイオンに対して耐久性を有し、またアルカリ金属塩の分解率を大きくし且つ高濃度の苛性アルカリを取得するとき高い電流効率で、しかもしわ

(7)

ム等の多価イオンの侵入を阻止する性質を有し、これらのイオンによる膜の抵抗の上昇など劣化に対する耐久性が極めて大きいという特徴を有する。

以下、本発明の形態を更に具体的に説明する。

本発明の含弗葉系陽イオン交換膜は膜の片面より共有結合性の架橋構造を有する陽イオン交換層(Ⅰ)、共有結合性の架橋構造を有さない陽イオン交換層(Ⅱ)及び層(Ⅲ)の陽イオン交換基よりも堅密性の陽イオン交換基を有する層(Ⅳ)の順序で層状に存在するものである。各層の構成要件として、層(Ⅰ)は共有結合性の架橋構造を有し、その架橋度は層(Ⅰ)を構成する高分子共重合体中に含まれる含弗葉ポリビニル単量の全単量体混合物に対する重量%で2~50%が好ましい。この数値より小さい場合には本発明の膜の効果が失われまた高い場合には膜の電気抵抗が大巾に増加する。また層(Ⅰ)の厚みは実質上膜の電気抵抗

(9)

特開昭55-102629(3)

等の変形を生じ難い陽イオン交換膜を開発したものである。即ち、本発明の陽イオン交換膜はアルカリ金属塩水溶液と接触する膜面に架橋構造を有する含弗葉系の陽イオン交換樹脂層(Ⅰ)を存在させ、またアルカリ金属水酸化物と接触する膜面には堅密性の陽イオン交換基を有する樹脂層(Ⅱ)が存在し、両者の中间部に非堅密性のイオン交換樹脂を存在させることによつて、両面におけるそれぞれ膜端の相違により生ずる膜内ストレスの緩衝を図る。かくしてアルカリ金属塩水溶液を高濃度に分解(脱塩ともいふ)し、低濃度域の該水溶液と接することによる膜の膨潤を一部抑制し、また高濃度アルカリ金属水酸化物と接する面での膜の収縮を一部抑制し、比較的均質の固定イオン濃度に保つことにより、電解時の電流効率の低下を防ぎ、しかも予定された膜抵抗値を常に保てるのである。更に本発明はアルカリ金属塩水溶液の濃度の如何にかかわらず、堅密な膜表面を有するためカルシウ

(8)

ム等の多価イオンの侵入を阻止する性質を有し、これらのイオンによる膜の抵抗の上昇など劣化に対する耐久性が極めて大きいという特徴を有する。

以下、本発明の形態を更に具体的に説明する。

本発明の含弗葉系陽イオン交換膜は膜の片面より共有結合性の架橋構造を有する陽イオン交換層(Ⅰ)、共有結合性の架橋構造を有さない陽イオン交換層(Ⅱ)及び層(Ⅲ)の陽イオン交換基よりも堅密性の陽イオン交換基を有する層(Ⅳ)の順序で層状に存在するものである。各層の構成要件として、層(Ⅰ)は共有結合性の架橋構造を有し、その架橋度は層(Ⅰ)を構成する高分子共重合体中に含まれる含弗葉ポリビニル単量の全単量体混合物に対する重量%で2~50%が好ましい。この数値より小さい場合には本発明の膜の効果が失われまた高い場合には膜の電気抵抗が大巾に増加する。また層(Ⅰ)の厚みは実質上膜の電気抵抗

が増大しない範囲で望ましく、本発明の陽

イオン交換膜の全厚みに対して1/10以上3000Å以上

では架橋構造の作用効果が弱く、また全厚み

に対して1/10以上では膜の電気抵抗の高騰を招く。

さらにまた層(Ⅰ)中に存在する陽イオン

交換基は溶液のPHに膜性質の依存性が出来

るだけ小さいものが好ましく、一般にスルホ

ン酸基、リン酸基、カルボン酸基等の比較的

解離度の大きい陽イオン交換基であり、特に

スルホン酸基でペーフルオロスルホン酸基(

$-C_6H_4SO_3^-$ または $-F$)が望まし

$-C_6H_4SO_3^-$
 $-C_6H_4COO^-$
 $-C_6H_4CH_2COO^-$

い。

次に層(Ⅱ)は両側に存在する層(Ⅰ)及び層(Ⅲ)を支持することが主な役割であり、その外に層(Ⅱ)への多価イオンの侵入を防止する若干の効果を有する。このため層(Ⅱ)の厚みは層(Ⅰ)及び(Ⅲ)の厚みにも依存するが、本発明の陽イオン交換膜の全厚みの1/10以上

(10)

1 本発明の範囲で、本発明の陽イオン交換膜の電気抵抗が余り増加せず且つ層(I)及び(II)を厚くした場合においても本発明の陽イオン交換膜の機械的強度が充分保たれるような厚みにすればよい。また層(II)のイオン交換基としては層(I)のイオン交換基よりも比較的強成性のものであればよく、一般にスルホン酸基、ペーフルオロスルホン酸基、カルボン酸基が好ましい。さらにまた層(II)の交換容量は膜の電気抵抗をさげるために高い方が好ましく、一般に0.5～5.0ミリ当量/グラム乾燥度の範囲である。

次に層(II)は層(I)に存在する陽イオン交換基より弱酸性の陽イオン交換基であれば特に制限はない。例えば層(II)に存在する陽イオン交換基がスルホン酸の場合は、層(I)に存在する陽イオン交換基をカルボン酸、解離しうる水素原子を有する酸アミド基、フェノール性水素基、リン酸基、亜リン酸基、

(11)

とが好ましい。さらに層(II)は共有結合性の架橋構造が存在しないことが望ましく、架橋構造があつても出来るだけ低い方が望ましい。

本発明の膜では樹脂成分のみから出来た膜を用いてもよいが、工業的に大面积の膜を用いるときには基材を用いることが望ましい。基材としては多孔性基材が用いられるが、耐酸化性、耐熱性を有する陽イオン交換膜という観点からすると、同様に耐酸化性、耐熱性を有する多孔性基材が必要であり、例えばポリテトラフルオロエチレンの樹脂のようにエマルジョン纺糸されるもの、ポリテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合物のように熔融成型可能な高分子物で出来た繊維、成は含ふつ素系ポリマーで出来た紫外線遮蔽膜のような致多孔膜、フィブリル化した含ふつ素系ポリマー、炭素繊維で出来た布等、平織布、メリヤス織等の織物等で目的に応じて各種目の走きの適つたものが用いられる。好ましくはポリテトラフルオロエチレン製の長繊維に

(13)

特開昭55-102629(4)

$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$

が存在するときには層(II)に存在する陽イオン交換基を $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 CF_3 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}$ 、 $-\text{COH}$ 、 CF_3

$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ などにする必要がある。一般に強度は直合体に結合したイオン交換基であるため具体的に PK_a を規定して順序をつけることは出来ないが、そのイオン交換性の基を結合した類似構造の単量体化合物の PK_a を大有機化学、インターナショナルクリティカルテーブル、化学便覧等によつて比較して決めことが出来る。なお層(II)の厚みは本発明の膜の全厚みに対して5%以下200Å以上の範囲内で出来るだけ電気抵抗の上昇を招かず、固定イオン濃度の高いものであることが必要である。この層(II)の実質上の交換容量は層(I)と同一であつてもいいが一般に0.3～2.5ミリ当量/グラム乾燥度の間にあるこ

(12)

よる平織布で糸の大きさとしては40デニール～400デニールのもので織つたもので膜の電気抵抗の増大に影響が出来るだけ少ないものが望ましい。この多孔性基材は陽イオン交換膜の一方の部分に偏在していてもよく、成はその中間にあつてもよい。勿論、多孔性基材とイオン交換樹脂成分との接着性を向上するために多孔性基材にエッチング、部分重合物と親和性の良い化合物をグラフト重合処理等した場合に特に好結果がもたらされるものである。また膜の厚みは0.05mmから2mmが好ましい。

本発明の陽イオン交換膜の製造方法としては、

(A) 層(I)、層(II)、層(III)の構成要件を満足する三枚の高分子膜状物を加熱、加圧下に接着する方法。

(B) 層(I)、層(II)又は層(I)、層(III)の構成要件を満足する一枚の二層構造を有する高分子膜状物の片面に層(II)又は層(III)を(A)

(14)

の方法以外の例えば公知の化学反応を用いて層(1)のイオン交換基及び/又はイオン交換容量を層(1)の構成要件に適合するよう変化する方法、又層(1)の片面に層(1)の構成要件に適合するような含弗素ビニル単量体、含弗素ポリビニル単量体を1種以上及び/又はこれ等の部分重合物を存在させ加熱、電離性放射線、紫外線等のエネルギーを用いて重合又はグラフト重合することよりなる方法。

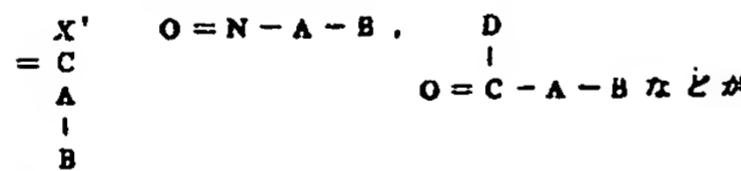
(C) 層(I)及び層(II)の構成要件を満足する2枚の高分子膜状物の間に層(II)の構成要件に適合するような合弗露ビニル単量体、合弗露ポリビニル単量体を1層以上及びノ又はこれ等の部分重合物を存在させ重合又はグラフト重合することにより層(I)を生成することよりなる方法。

(D) 層(I)の構成要件を満足する一枚の高分子膜状物の両面にそれぞれ層(I), (II)の構成要件を満足する層を公知の化学反応を用いて、イオン交換基及び/又はイオン交換容

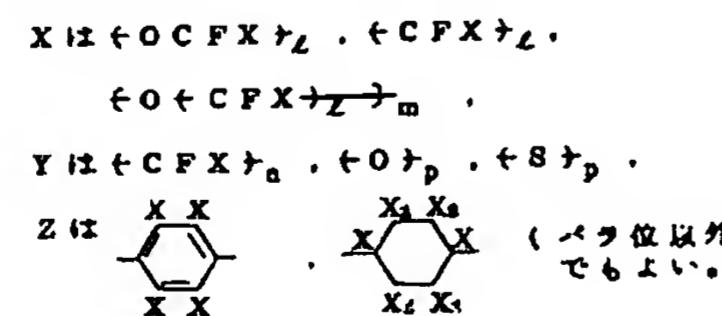
(15)

易に変換できる官能基を有する含弗葉ビニル単量体として、陽イオン交換基或は該官能基に対して6位の炭素に二つ葉原子が少なくとも結合した含弗葉ビニル単量体、好ましくはペーフルオロ系のビニル単量体である。

即ち、上記4のビニル单量体としては CPX



ある。ここで D は $-CP_S, -C_S F_S$ などのうちのいずれか一種を示す。 A は一般的に $-X-Y-Z-, -X-Z-Y-, -Z-X-Y-, -Z-Y-X-, -Y-X-Z-, -Y-Z-X-$ で表わされる。この式中



6131

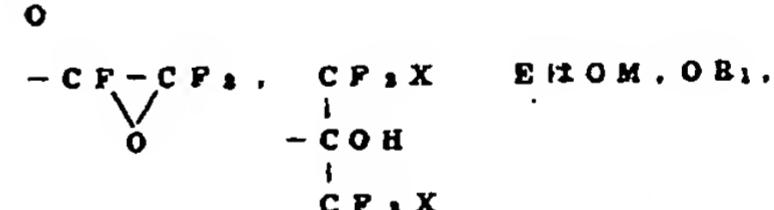
特開昭55-102629(5)
量を変化させること又は含弗素ビニル単量体、
含弗素ポリビニル単量体(後述)を1種以上
及び/又はこれ等の部分重合物を存在させ、
重合又はグラフト重合することよりなる方法、
等があるが、これ等の方法のうち(A)の方法
は三枚の高分子膜状物をラミネートするため、
場合によつては融着が充分進行しないことが
ある。このため本発明を実施する場合好まし
い方法としては(B),(C),(D)である。

本発明の陽イオン交換膜を製造する際の含
弗素ビニル単量体及び含弗素ポリビニル単
量体又高分子膜状物の原料である含弗素ビニル
単量体は下記のものが好ましい。

(1) 一般式で $CFX = CYZ$ (ここで X, Y は $-H, -F, -Cl, -CnF_{2n+1}$ ($n=1 \sim 5$), Z は $-H, -F, -Cl, -O-CnF_{2n+1}$ ($n=1 \sim 5$)) で表わされる一群の含弗素ビニル単量体, (2) 該含弗素ビニル単量体 (1) と共重合可能であり且つ陽イオン交換基, 隅イオン交換基を容易に導入、又は陽イオン交換基に容

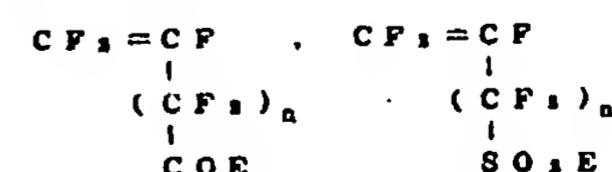
(16)

であり、 ℓ 、 m 、 n は0または1～10の正の整数、 p は0または1、 X は F 、 Cl 、 H 、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ などのうちのいずれか一種以上、 X' は F 、 $-CF_3$ 、 C_2F_5 のうちのいずれか一種以上を示す。Bは $-SO_2E$ 、 $-PE_3$ 、 $-PE_2$ 、 $-E$ 、 $-CO_2E$ 、 $-CN$ 。

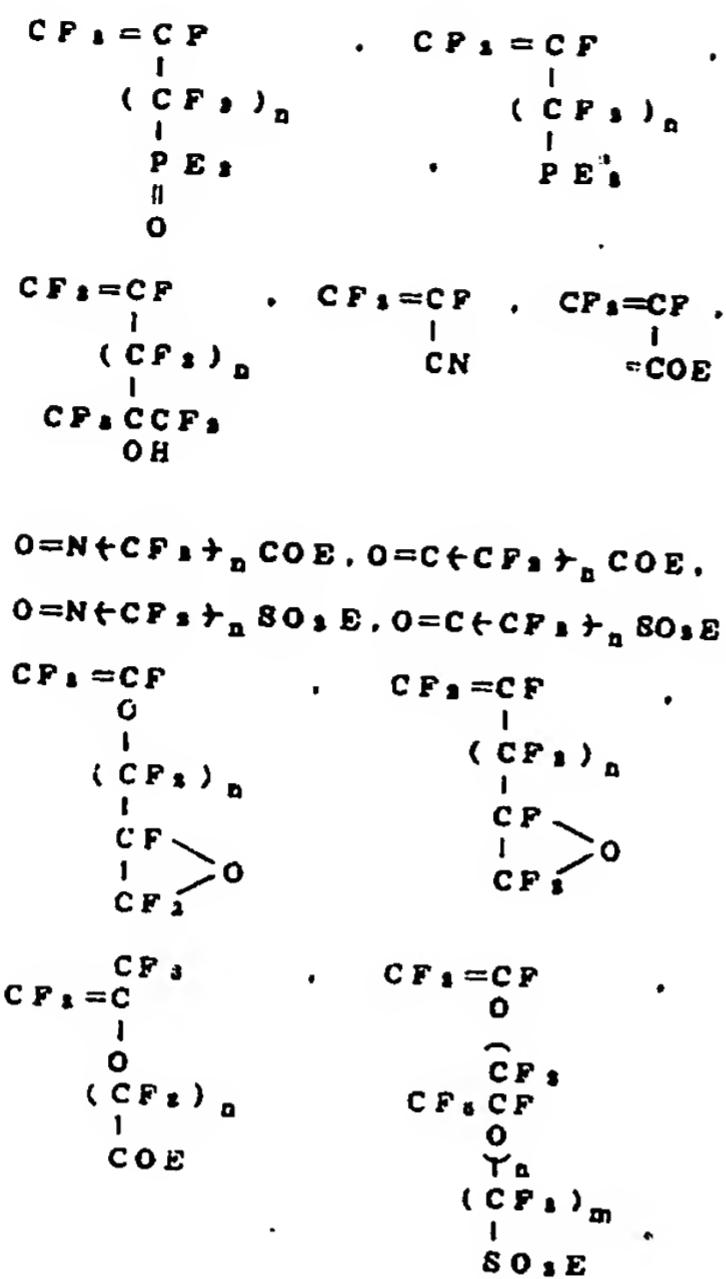


ハロゲン, OH, NR₁R₂ (R₁ は金属イオン, 有機陽イオンのうちのいずれか一種以上; R₂ は水素, 金属イオン, 有機陽イオン, 炭素数 1 から 20 までの飽和, 不飽和のアルキル基, 脂環基, 芳香族基, 複素環基) を示す。

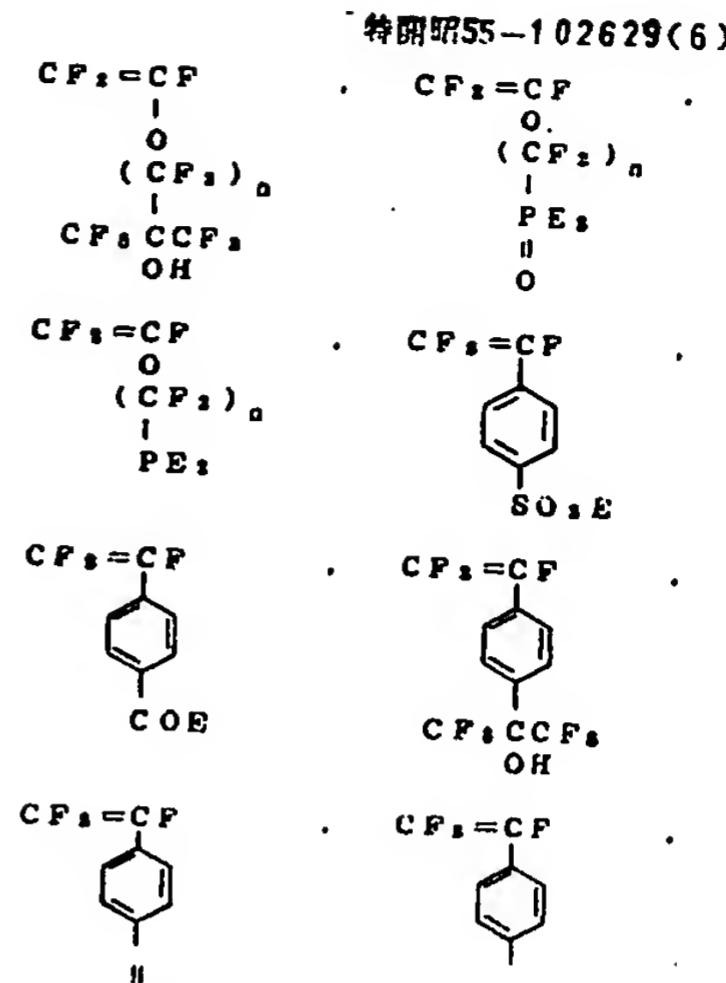
更にこれを具体的に若干例示すると下記の通りである。



(18)

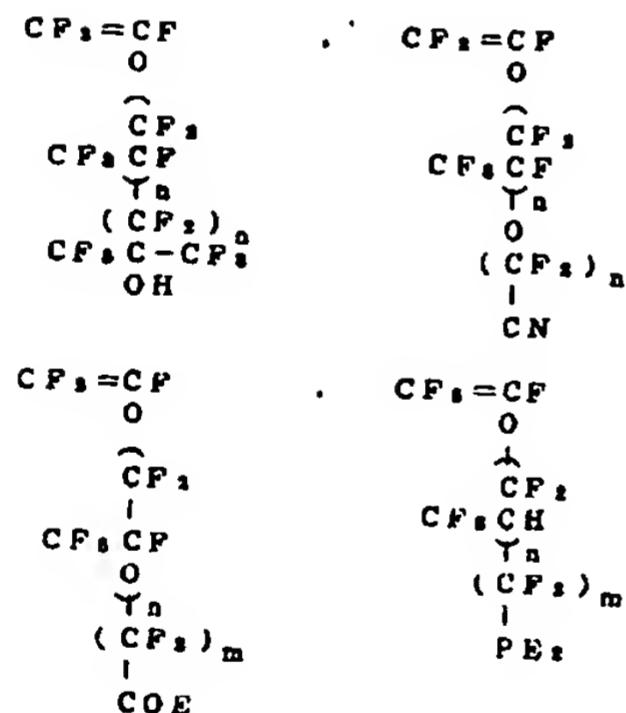


(19)



(ベンゼン環の置換基の位置はパラ位に限定されない。)

(20)



又層(1)において架橋構造を形成するためには含沸素ポリビニル化合物(3)例えば $\text{CF}_3\text{X} = \text{CX}'-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{CX}' = \text{CF}_3\text{X}$ が用いられる。具体的な例としては $\text{CF}_3=\text{CFO}+\text{CF}_3+\text{O}$ $\text{CF}_3=\text{CF}_3$ (n は 2 ~ 24 の正の整数) が用いられるのが一般的であるが、その他 $\text{CF}_3 = \text{CX}'-\text{A}-\text{X}'\text{C} = \text{CF}_3\text{X}$ なる一般式を有するもの、具体的には $\text{CF}_3=\text{CF}+\text{CF}_3+\text{CF}=\text{CF}_3$

(21)

などの含沸素化合物最もしくはバーフルオロ化合物が用いられる。ここで X 、 X' 、 A は前記記載した通りである。

本発明の陽イオン交換膜の製造方法の代表的な若干の具体例について説明する。ナトリウムフルオロエチレンとバーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオライド)との共重合体でスルホニルフルオライド基を加水分解した時の交換容量が 0.9 ミリ当量/グラム乾燥膜 (H^+ 型) を有する 0.8 μm のフィルム、及びこれと同じ成分からなる共重合体で加水分解した時の交換容量が 0.87 ミリ当量/グラム乾燥膜 (H^+ 型) に相当するスルホニルフルオライド基を有する 0.4 μm のフィルムをさらにエチレンジアミンと反応させてスルホニルフルオライド基をスルホン酸アミド基に変換したもの、これ等二枚のフィルムの間にポリアトラフルオロエチレン製のタテ・ヨコの打込み本数 60 本 (100 デニールの糸) の平織布をはさみ

(22)

加熱融着して二層構造即ち一方の層にスルホニルフルオライド基及び他方の層にスルホン基より親水性であるスルホン酸アミド基が存在する陽イオン交換膜前躯体を得た。次いでペーフルオロ(ベンタメチレンジー(ビニルエーテル))とペーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオライド)及びペーフルオロ(プロピルビニルエーテル)のそれぞれ25,47,28% (重量) の混合物を部分的に重合した粘稠な部分重合物を前記した二層構造を有する陽イオン交換膜のスルホニルフルオライド基が存在する側に均一に塗布した。さらに塗布面に紫外線を照射して重合を完結させた。なお別途に同じ部分重合物を紫外線により重合させたものを加水分解し、交換容量を測定したところ1.06ミリ当量/グラム乾燥膜(H⁺型)であつた。また塗布前後の厚さの差から塗布層の厚みを求めたところ約0.4mmであつた。このようにして得られた三層構造を

(23)

特開昭55-102629(7)
有する陽イオン交換膜前躯体を加水分解して
本発明の膜を得た。

他の方法として、テトラフルオロエチレンとペーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオライド)との共重合体よりなり、加水分解したときの交換容量が0.83ミリ当量/グラム乾燥膜(H⁺型)である0.1mmと0.05mmのフィルム間に前記したポリテトラフルオロエチレン膜の平織布をはさみ加熱融着して一体化した後、加水分解して一層構造を有する陽イオン交換膜とした。次いで得られた膜の片面を五塩化リリと反応させ、片面より10ミクロンの層内に存在するスルホン酸基をスルホニルクロライド基に変換した。さらにローブタノール中で加温下にスルホニルクロライド基を空気酸化することにより、スルホニルクロライド基をカルボン酸基に変換した。このようにして得られた二層構造を有する陽イオン交換膜のスルホン酸基が存在する側に前記した

(24)

部分重合物を塗布し紫外線を照射することにより重合を完結させ、三層構造を有する陽イオン交換膜前躯体とした。さらに加水分解することにより本発明の三層構造を有する陽イオン交換膜を得た。

本発明の陽イオン交換膜は骨構造であるが共有結合性の架橋構造が膜内に導入されたために、膜の機械的強度が著しく改善される。一般に膜の電気抵抗を低く保つために膜の交換容量を増せば、膜の機械的強度は弱くなつてくる。特に共有結合性の架橋構造のない膜においてこの傾向は大きいが、本発明の陽イオン交換膜においてはこれは極めて顕著に防止することが出来る。また本発明の膜においては共有結合性の架橋構造が形成されているために、寸法安定性が良好となる。同時に親水性の陽イオン交換基層があるために、アルカリ金属塩の電気分解の際の隔膜等に用いたとき次陽イオンの膜過渡を阻止する能力が大きく、適度なアルカリ金属水酸化物を取得

(25)

して、高い電流効率となる。前記したように通常のイオン交換膜混合塩電解等にあつては、塩水中的多価陽イオン、特にカルシウムイオンが膜性能の低下に対して著しい影響を及ぼすため、高度に塩水を精製しなければならない。更に特開昭53-137888などに開示されている親水性の陽イオン交換膜を膜の陰極側に有する膜では、この親水性陽イオン交換基層内のカルシウムイオンの移動速度が遅いことと、水銀イオンの層内への移着のために水銀化カルシウム等の沈殿が親水性の陽イオン交換基層内に形成され、膜性能の低下をきたすという問題がある。これに対し本発明の陽イオン交換膜においては共有結合性の架橋構造が存在するためにカルシウムイオンが膜内に入るのが阻止され、更に該層内でのカルシウムイオンの移動速度が遅いため、親水性の陽イオン交換基を有する層には充分に達せず、また対処しても微量ながらアルカリ露圧気においてもカルシウムイオンは

(26)

該透過するため、水銀イオン隔離阻止層である親水性の陽イオン交換基を有する層内へのカルシウムイオンの蓄積はおこらず、高い性能を長時間維持することが出来る。またアルカリ金属塩水溶液の脱塩率を大きくすることができます。例えば食塩の電解にあつては、2~3.5倍程度にまでその濃度を低下せしめることができる。

本発明の陽イオン交換膜は特にイオン交換膜アルカリ金属塩の電解の際の隔離として有効に用いるが、そのとき特に有効な作用を發揮するのは共有結合性の架橋構造の層を隔離に向けて使用する場合である。そのために該の層面に面する側はパーフルオロ基層であることが望ましい。

本発明の陽イオン交換膜が特に優れた耐性を示す理由についてはなお不明な点が多いが、機械的に優れ寸法安定性に優れている点は層状に膜表面に形成された架橋構造の高分子層基層に基づくためと思われる。また、比較

(27)

特開昭55-102629(8)
的高濃度のカルシウム等の本質的にアルカリ金属塩電解系において有害なイオンが塩水中に含まれている場合にも高い性能を長時間に亘つて維持する理由は、該の表層部の三次元架橋構造層内でナトリウムイオンに比較してカルシウムイオンの移動がおそらく該の隔離側表面に一層トラップされるため、該内層さらには水銀イオンの隔離層である該の側面に容する親水性の陽イオン交換基層に到達せず、仮りに到達しても親水性の陽イオン交換基層は実質上架橋が存在しないため該透過し、水銀イオン隔離阻止層へのカルシウムイオンの蓄積がおこらないためと思われる。

本発明で得られた陽イオン交換膜は上記したほか従来公知の膜を用いる系に何ら制限なく用いられ、特に耐酸化性が要求される系において極めて有用である。例えば電極反応の隔離、酸、塩基の電気分解、アルカリ金属塩の電気分解、メタナ発酵、その他重金属イオンを含んだ酸性溶液の電気分解の際の隔離、

(28)

燃料電池その他の高電位は常温の電池の隔離、電気透析の際のイオン交換膜、その他荷電を有する膜を高濃度酸化ガス混入において用いるときには殆んど半永久的に使用することが出来るものである。

次に、本発明の膜を用いるときの装置は従来公知のものが何ら制限なく用いられ、多室電気透析の場合の縦付型電槽、水槽型電槽、電解反応においては縦付型電解槽、フインガーモード電解槽、複数型電解槽、半極型電解槽、水平型電解槽、その他吸水透過、燃料電池等従来公知のものが何ら制限なく用いられる。

以下の実施例において本発明の内容を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によつて何ら拘束されるものではない。

以下の実施例中、該の電気透析は80℃で1000サイクル透析によつて測定し、透析は特に断わらない限り3.5N-NaClと6.0N-NaOHの間で測定した。交換容量は0.2N-NaOHの所定量の中にH型の膜を3時間浸

(29)

漬してイオン交換反応によつて失われたOHの量を0.1N-HClによつて逆滴定して求めてH型の膜1gについての交換容量を求めた。膜の厚みはマイクロメーターによつて求めた。電解実験は有効通電面積が1dm²の二室型の電解槽を用いて陽極にはチタンの金網の上に二酸化ルテニウムと二酸化チタンをコーティングした不活性陽極を用い、陰極には軟鉄の金網を用いて通常30A/dm²で電解し、陽極部には特に断わらない限り飽和食塩水を供給し、分解率は大略3.0%で電解し、電解槽内の温度は80~90℃に保つた。

実施例 1

パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタジンスルホニルフルオライド)とナトラフルオロエチレンの共重合物で加水分解したときの交換容量が0.91ミリ当量/グラム乾燥膜(1g)に相当する0.05mmの厚みのシートの上に更に同じ0.05mmのシートを重ね、その間に4.00デニールのテト

(30)

ラフルオロエチレン製の糸をタテ、ヨコとも
インチあたり 50 本づつ織つた平織布をはさ
んで接着して一枚としたものを層(1)として
用いた。

この膜状高分子物を水 600 部、ジメチル
スルホキシド 400 部、苛性カリウム 120
部からなる加水分解浴に 60 度で 4 時間浸漬
してスルホン酸カリウム塩としたのち、3 规
定の相成の中に 6 時間浸漬して膜型とした。
これを減圧乾燥後、膜の片面に五塩化リンの
蒸気を 150 度で 30 分間接触させて、スルホ
ン酸基をスルホニルクロライド基に変換した。
次いでこれをエーピチルアルコール中に浸漬
して充分に膨潤させたあと、空気を吹き込んで
110 度に 8 時間加熱し、次いで再び加水
分解浴に浸漬して陽イオン交換膜とした。こ
の膜の五塩化リンに接触した側には赤外スペ
クトルを測定したところカルボン酸基が認め
られた。この膜の一部をクリスタルバイオレ
ットを 1 % 含む 1 规定の塩酸及びメタノール

(31)

置換、脱気したのちに、-40 度まで温度を
上げて全量液体に対して 3 モル % の N_2F_8 開
始剤を導入し、78 度に 2 時間保つたところ
粘稠なポリマーの部分重合体の溶液が得られ
た。これを赤外線分析したところ 1840cm^{-1}
のところにエーテル結合についたバーフルオ
ロ二重結合が見られた。これの粘度を測定し
たところ 2.4 ポイズであった。

この粘稠なモノマー及び部分重合物溶液を
上記表面を確にした高分子膜状物の片方の表
面に均一に薄く塗布したのちに塗布面に水
銀蒸気紫外ランプ(東芝製 SHL-100UV)
を均一に照射した。約 150 時間照射したと
ころ粘性のあつた部分重合物は完全に重合し
一方の膜表面にのみ三次元架橋構造を有する
高分子膜状物を得た。さらに一部を切り取り
前記したクリスタルバイオレット溶液中に置
置下に 20 時間染色し、膜の断面を光学顕微
鏡で観察したところ、膜の断面中央部が約
0.08 mm の厚みで濃緑色に染つていたが、そ

(32)

特開昭55-102629(9)
(1:1 各量比) 沸騰中で出量 FK 20 時間
染色し、膜の断面を光学顕微鏡で観察したと
ころ、スルホン酸基が存在する層が膜の片面
より約 0.08 mm が濃緑色に染まり、残りの約
0.02 mm が全く染色されず、この層にカルボ
ン酸基が存在することが判つた。この膜を再び
減圧にして 80 度で加熱乾燥したのち、カルボ
ン酸基が存在する層の底面の表面部(スルホ
ン酸基がある)をサンドペーパーで擦つて
表面を確にしたあと次の処理をした。

即ち、バーフルオロ(3,6-ジオキサ
-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオ
ライド)を主成分とするバーフルオロアルキ
ルビニルエーテルスルホニルフルオライド 60
部とバーフルオロ(メチルビニルエーテル)
20 部、バーフルオロ(ベンタメチレン-ビ
ス(ビニルエーテル)) 20 部を 100 部の
バーフルオロジメチルシクロブタン中に溶解
したものとステンレス製のオートクレーブ中
に入れて、-80 度に冷却して、充分に塩素

(33)

の両側に約 0.02 mm, 0.001 mm の厚みで全
く染色されていない層が観察された。前者は
カルボン酸基が存在する層、後者はスルホ
ニルフルオライド基が存在する層であり、三層
構造を有していることが判つた。次いでこれ
を前記した水-ジメチルスルホキシド-苛性
カリウムの加水分解浴に浸漬して本発明の陽
イオン交換膜とした。なお、三次元架橋構造
を上記高分子膜状物に形成したことによる重
量増加は約 1 % であった。

この膜を用いて飽和食塩水の電気分解を実
施した。飽和食塩水中のカルシウム濃度は
2.1 ppm であつた。三次元架橋構造を有する
面を陽極に向け、陰極には導電性の陽イオ
ン交換基がある層を向けて、陰極電流から 1.2
規定の苛性ソーダを取得した。苛性ソーダ取
得の電気効率は 95 % であり、6 ヶ月間同一
条件下で電解を続けたが変化はなかつた。ま
た電極電圧は当初 3 日間で 3.75 V から 382
V まで上昇したがその後一定であつた。

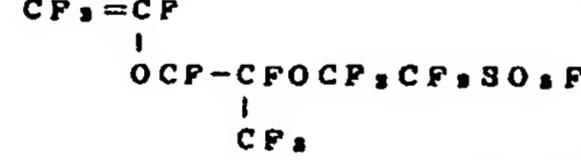
(34)

他方、比較のためペーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオライド)を主成分とするペーフルオロ(アルキルビニルエーネルスルホニルフルオライド)60部とペーフルオロ(ノナルビニルエーネル)40部からなる高分子から前記した方法により部分重合物を得た。この部分重合物を用いて前述した方法により三層構造を有する陽イオン交換膜とした。この膜を用いて同様に飽和食塩水の電気分解を実施したところ、12規定の苛性ソーダを取得して、電流効率93%で電解電圧は3.70Vであつたが、3ヶ月後には電解電圧は4.1Vとなり、電流効率は83%となつた。

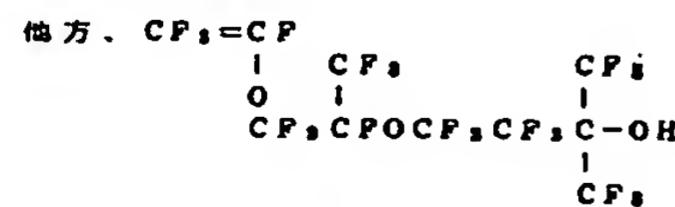
更に本発明の膜と比較に用いた膜について膜の機械的強度を比較するために、3ヶ月電解した膜を電解槽からとり出して、風乾後、90℃以上折り曲げテストをくり返し若干白濁を生じている通電部分にビンホールの生成の可逆性を調べた。その結果、比較のために

(35)

混合してステンレス製オートクレーブ中に入れて、凍結、減圧脱気を数回くり返して後、50℃に保つて Co^{60} の放射線源から5000rad/hrの線量率で40Mradア線を照射したあと、オートクレーブを開放して見ると極めて粘稠な部分重合物が生成していた。このときこれの粘度を測定してみると55ボイズであつた。そこでこれに次の化合物を加えて



ホモゲナイザーで攪拌し粘度を5ボイズにして部分重合物の单量体高分子を得た。これを前記したフィルムの片面に塗布して後放電して成る程度膜状物に浸透させたのちに石英板でおおい、水銀紫外ランプから紫外線を照射して重合させた。

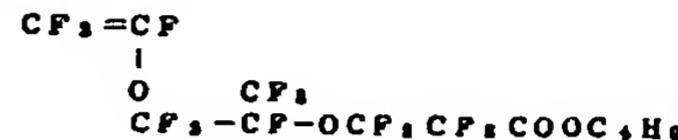


(37)

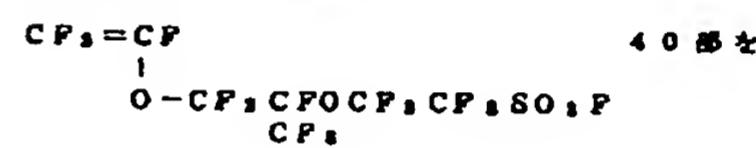
特開昭55-102629(10)

用いた膜は15回の折り曲げによつてビンホールの生成が認められたが、本発明の膜は50回以上くり返してもビンホールの生成は一切認められなかつた。また1N苛性ソーダに浸漬した膜を6.0N苛性ソーダに浸漬したところ、比較のための膜は6%縮んだのに対して本発明の膜は3%縮んだに過ぎなかつた。

実施例 2



とアトラフルオロエチレンからなる共重合物で厚みが0.15mmのフィルムを膜(I)の原物質として用いた。これを加水分解したときの交換容量は1.52ミリ当量/グラム乾燥膜(H型)であつた。他方、 $\text{CP}_s = \text{CP} \text{O} + \text{CP}_s + \text{OCP} = \text{CP}_s$ 20部と



(36)

とテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの三元共重合体で、アルカリ性空気におけるイオン交換容量が1.85ミリ当量/グラム乾燥膜の0.05mmの厚みを有する膜を、上記したカルボン酸エステル基を有する面上に加熱融着して、一枚の高分子膜として後、10%の苛性ソーダメタノール浴液中に60℃で24時間浸漬して、含まれるスルホニルフルオライド及びカルボン酸エステルを加水分解処理して本発明の陽イオン交換膜とした。この膜の一部を実施例1で用いた染色液中で実施例1と同様の染色テストを行つたところ、部分重合物を塗布した側に表面より約0.01mmが濃緑色に染色され残りの部分は全く染色されていなかつた。この膜を用いて実施例1と同様の方法でカルシウムイオンを2ppm含む3.5規定食塩水を用いて食塩電解を実施した。但し、電解液のpHは7に調整して電解したところ、電解液から取得される苛性ソーダ濃度を14規定に調整

(38)

して電磁効率 9.3 % であり、電極電圧 3.80 V であつた。他方、カルボン酸基を有するフィルムでは、1.4 残定の苛性ソーダを吸着して電磁効率 9.3 % であつたが、電極電圧は 4.12 V であつた。これを同じ条件で 6 ヶ月間電解を続行したところ、本発明の膜は陽極室の苛性ソーダ、電磁効率は変化せず、電極電圧が 3.92 V となつていていたのに対して、比較に用いたフィルムは 1.4 残定苛性ソーダを吸着して電磁効率 8.2 % となり電極電圧は 4.80 V となつていていた。また陽極で発生する塩素ガス中の塩素の量は電解当初いずれの場合も 2.5 % であつた。そこで陽極液の PH を電極入口で 0.5 に下げたところ、陽極で発生する塩素ガス中の塩素の量は 0.2 % 以下に低下しなけれども、電極電圧は本発明の膜を用いたとき 3.85 V であつたのに対して、比較に用いたフィルムは 5.7 V と急騰した。

寒流 3

実施例1で得られた部分積合図をボリューム

(39)

特開昭55-102629(11)
ラフルオロエチレン製の空枠中に均一に発生し、さらにその上に石英板をかぶせ紫外線を照射した。20時間照射後、石英板を取除き厚みが約0.2mmのシートを得た。このフィルム反射紫外スペクトルを測定したところ、部分重合物中に存在していた1850cm⁻¹付近のビニルエーテル基に起因する吸収帶は殆んど消失し、重合が完成していることが判つた。

他方、実施例1で用いたテトラフルオロエチレンとバーフルオロ（アルキルビニルエーテルスルホニルフルオライド）の共重合物よりなり、厚みが0.05mmのシートを遠心下にエチレンジアミン中に24時間浸漬し、スルホニルフルオライド基をスルホン酸アミド基に変換した。エチレンジアミン処理を行つた膜を充分水洗後減圧乾燥した。

このようにして得られた2枚のシートの間に実施例1と同様の方法で溶たテトラフルオロエチレンとバーフルオロ(3,6-ジオキサヘキサフルオロエチレン)を2

(10)

ルオライド)とからなり、重量比で1:1からなる部分重合物を均一に塗布した。このものをさらに若干のプレス下に Co^{60} のアーチ級を1000 rad/hrの線量率で20 Mrad 照射した。照射時の温度は60°Cであった。照射後、膜状物を取り出し観察したところ部分重合物は完全に重合しており、2枚のシートをはがすことはできなかつた。又、膜状物の全厚みは約0.3mmであり、これから計算すると部分重合物が重合した層の厚みは約0.05mmであることが判つた。得られた膜状物をさらに実施例1で用いた加水分解浴中に成漬して本発明の陽イオン交換膜とした。

この膜を実験例 1 と同様に電解テストを行つた。用いた餌相、食塩水中的カルシウム濃度は 2.5 ppm であつた。その結果、通電当初電解効率は 10 残定の苛性ソーダを吸得して 9.4 % であり、6 ヶ月間同一条件で電解を続けても変化はなかつた。又、槽電圧も通電当初 3.83 V から 2 日間位で 3.90 V まで上昇

(4 1)

したが、その後一定であり、カルシウムイオニによる属性質の低下は根の反応をつかつた

特許出願人

恒山曾達株式会社

(42)